

Katowice, dnia 31.08.2014r.

**dr hab. inż. Maria Sozańska, prof. nzw. Pol. Śl.**

Katedra Nauki o Materiałach

Politechnika Śląska

ul. Krasińskiego 8

40 019 Katowice

## **RECENZJA**

rozprawy doktorskiej Pana mgra inż. Piotra Bobrowskiego

**„Zastosowanie techniki trójwymiarowej mikroskopii orientacji do charakterystyki**

**mikrostruktury”** (*„Application of three-dimensional orientation microscopy to microstructure characterization”*)

wykonanej w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej

Polskiej Akademii Nauk w Krakowie

pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Marka Faryny

### 1. Charakterystyka ogólna rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Piotra Bobrowskiego pt. „Zastosowanie techniki trójwymiarowej mikroskopii orientacji do charakterystyki mikrostruktury” poświęcona jest opracowaniu procedury eksperymentalnej umożliwiającej akwizycję trójwymiarowych danych opisujących elementy mikrostruktury materiałów ceramicznych poprzez wykorzystanie sygnałów ze skaningowej mikroskopii elektronowej i jonowej. Opis struktury materiałów jest jednym z podstawowych elementów w łańcuchu przyczynowo-skutkowym: skład chemiczny i fazowy - technologia - budowa wewnętrzna - właściwości. Jeśli uwzględnimy postęp wiedzy teoretycznej i metod badawczych to z każdym rokiem poszerza się skala możliwości badań struktury materiałów i ich właściwości. Typowe podejście do badań struktury, to analiza jej poszczególnych elementów w dwóch wymiarach, najczęściej na zglądzie metalograficznym, z wykorzystaniem metod mikroskopii świetlnej, elektronowej skaningowej i transmisyjnej. W przypadkach niektórych materiałów jest to jednak podejście dalece niewystarczające, konieczna jest analiza mikrostruktury tych materiałów w trzech wymiarach. W ostatnich latach można zaobserwować rosnące zapotrzebowanie na obrazowanie mikrostruktury materiałów w trzech wymiarach. A nawet więcej, w niektórych wiodących ośrodkach naukowych powoli taki opis struktury materiałów staje się standardem. Nadaje to tematowi rozprawy doktorskiej Pana Piotra Bobrowskiego walor aktualności i oryginalności, szczególnie dzięki zastosowaniu opracowanej procedury eksperymentalnej do

stworzenia trójwymiarowej charakterystyki mikrostruktury materiałów ceramicznych z danych mikroskopii skaningowej. Ponieważ obecnie mikroskopia skaningowa, z wykorzystaniem zarówno wiązki elektronów jak i jonów staje się coraz częściej stosowaną techniką badawczą w ocenie mikrostruktury materiałów, więc i procedura badawcza wykorzystująca akwizycją danych z obrazowania 3D struktury materiałów może znaleźć równie powszechne zastosowanie.

Pan Piotr Bobrowski w swojej rozprawie doktorskiej prezentuje interesujące podejście do zagadnienia akwizycji danych z obrazowania trójwymiarowego mikrostruktury materiałów ceramicznych, a otrzymane w jego pracy wyniki wnoszą, w moim przekonaniu, istotny wkład w charakterystykę mikrostruktury dwutlenku cyrkonu stabilizowanego trójtlenkiem itru. Tematyka rozprawy doktorskiej świetnie wpisuje się w krąg problematyki badawczej dotyczącej charakterystyki struktury ceramiki cyrkonowej rozwijanej od wielu lat w Polsce w różnych ośrodkach naukowych.

Biorąc pod uwagę złożone oddziaływanie tlenku itru na strukturę i właściwości tlenku cyrkonu Pan Piotr Bobrowski zajął się w swojej pracy oceną struktury dwutlenku cyrkonu stabilizowanego trójtlenkiem itru wytworzonego w procesie spiekania. Interesujące zróżnicowanie stanu wyjściowego badanego materiału, przede wszystkim pod względem mikrostruktury ale i właściwości, uzyskano poprzez odpowiedni dobór parametrów procesu spiekania - temperatury spiekania i szybkości grzania. Umożliwiło to jednocześnie określenie wpływu parametrów procesu spiekania na wielkość ziaren i charakter granic międzyziarnowych oraz porów. Było to możliwe dzięki opracowaniu własnej procedury eksperymentalnej opisu trójwymiarowego mikrostruktury badanej ceramiki z wykorzystaniem danych z elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM) oraz zastosowaniu zaawansowanych metod badania struktury (dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych 2D-EBSD, skaningowy mikroskop jonowy - FIB), składu chemicznego (mikroanaliza rentgenowska - EDS), składu fazowego (dyfrakcja rentgenowska - XRD) oraz badań symulacyjnych Monte Carlo obszaru oddziaływania elektronów i jonów w materiale. Program badań w rozprawie został uzupełniony badaniami ilościowej oceny stereologicznej elementów mikrostruktury badanych materiałów ceramicznych, w szczególności ziaren i granic międzyziarnowych oraz porów. Dzięki temu podejściu Pan Piotr Bobrowski wzbogacił dane na temat charakterystyki struktury ceramiki cyrkonowej wytworzonej w procesie spiekania - dwutlenku cyrkonu wzbogaconego trójtlenkiem itru w ilości około 9% molowych. Jego osiągnięciem w pełni oryginalnym jest krytyczna ocena dotychczas istniejących osiągnięć w zakresie charakterystyki trójwymiarowej mikrostruktury materiałów. W szczególności dotyczy to

informacji o ograniczeniach (np. wymogu pracy w niskiej próżni, kompensacji ładunku elektrycznego wywołanego oddziaływaniem wiązki elektronów lub jonów) nałożonych na systemowe procedury pozwalające na w pełni automatyczną akwizycję danych i stworzenie obrazów 3D struktury materiałów nieprzewodzących ładunku elektrycznego. Z tych powodów zastosowanie techniki 3D-EBSD do charakterystyki mikrostruktury w zakresie trójwymiarowego materiału ceramicznego, jakim jest dwutlenek cyrkonu stabilizowany trójtlenkiem itru, jest wyzwaniem metodycznym ale jednocześnie wydaje się być naturalną metodą badań pozwalającą w pełni zrozumieć i opisać związki między mikrostrukturą analizowanego materiału a jego właściwościami.

Wynikiem krytycznej analizy literatury i jej podsumowania było klarowne sformułowanie przez Pana Piotra Bobrowskiego tezy w pracy:

*„Zastosowanie techniki 3D-EBSD do materiałów ceramicznych umożliwia uzyskanie informacji o mikrostrukturze, które są nieosiągalne przy zastosowaniu innych metod doświadczalnych”.*

Tezę pracy uważam za poprawną pod względem naukowym, jasno sformułowaną i jednocześnie na tyle ogólną, że można oczekiwać kilka różnych dróg jej udowodnienia.

## 2. Charakterystyka szczegółowa rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska mgr inż. Piotra Bobrowskiego jest napisana w języku angielskim i składa się z dziesięciu rozdziałów, bibliografii oraz streszczenia w języku polskim.

Rozprawa liczy 102 strony. Autor powołuje się na 96 pozycji literaturowych, w tym 74 stanowią publikacje, 13 monografie, a 9 to strony internetowe, normy i inne źródła. Wskazuje to na dobre rozeznanie w literaturze przedmiotu.

Cześć studialna pracy jest integralnie związana z jej tematem i została oparta na krótkim przeglądzie pozycji literaturowych i monograficznych, dotyczących właściwości ceramiki cyrkonowej (rozdział 2.1), trójwymiarowej charakterystyki mikrostruktury, gdzie skrótowo przedstawiono parametry opisu ilościowego ziaren, porów oraz granic ziaren (rozdział 2.2), charakterystykę technik dostarczających danych do 3D (rozdział 2.3), charakterystyki granic ziaren (rozdział 2.4 i 2.6 oraz 2.4.2), opisu orientacji krystalograficznych (rozdział 2.4.1) oraz charakterystyki porów (rozdział 2.5). Część literaturową pracy kończy krótkie podsumowanie i sformułowanie tezy pracy (rozdział 3). Moim zdaniem, zbyt skrótowo przedstawiono charakterystykę parametrów stereologicznych charakteryzujących ilościowo strukturę 3D materiałów, a są to dane istotne dla zakresu tej

pracy. Natomiast bardzo dobre, choć jednocześnie bardzo krótkie, jest przedstawienie podstawowych technik eksperymentalnych mogących być źródłem sygnałów do obrazowania 3D struktury materiałów oraz trudności z tym związanych.

Zastosowane metody badań (rozdział 4) są całkowicie adekwatne do postawionych zadań. Pan Piotr Bobrowski położył główny nacisk na kompleksowy opis zastosowanych metod badawczych z uwzględnieniem ich przydatności pod kątem opracowywanej procedury do charakterystyki 3D mikrostruktury ceramiki cyrkonowej. Jest to moim zdaniem podejście bardzo słuszne i umożliwiający zrozumienie szczegółów technicznych zastosowanej procedury w dalszej części rozprawy doktorskiej. Program badań (rozdział 6) jest dobrze przemyślany. Opis materiału do badań oraz charakterystyka zastosowanych metod badawczych nie budzą żadnych zastrzeżeń.

Do badań Pan Piotr Bobrowski wybrał 8 próbek dwutlenku cyrkonu stabilizowanego trójtlenkiem itru, otrzymanymi w procesie spiekania w temperaturze od 1500 do 1650°C i z szybkością grzania 3°C/min.

Pierwsza część wyników badań (rozdział 7) w prezentowanej rozprawie doktorskiej dotyczy charakterystyki badanych materiałów pod względem składu chemicznego i fazowego (rozdział 7.1.1 i 7.1.2) oraz ilościowej oceny obszaru oddziaływania elektron-ciało stałe (rozdział 7.2) oraz jon-ciało stałe (rozdział 7.3) z wykorzystaniem symulacji Monte Carlo w badanych materiałach. Szczególnie doceniam wyznaczenie obszarów oddziaływania wiązki elektronów i jonów w badanych materiałach metodą symulacji i rozważania z tym związane.

W dalszej części rozprawy, w rozdziale 7, Pan Piotr Bobrowski przedstawił otrzymane wyniki badań dotyczące charakterystyki jakościowej i ilościowej mikrostruktury badanych materiałów ceramicznych otrzymane na podstawie obrazów (SEM, 2D-EBSD). Analiza parametrów stereologicznych badanych materiałów wyznaczona na podstawie tych obrazów, w tym średnia powierzchnia płaskiego przekroju ziarna lub średnia średnica (rozdział 7.4.3 i 7.4.4), liczba najbliższych sąsiadów (rozdział 7.4.5), granice ziaren (rozdział 7.4.6) oraz ilościowy opis morfologii porów (rozdział 7.4.7), wraz z rozkładami statystycznymi analizowanych wielkości, umożliwiły pełną charakterystykę mikrostruktury badanej ceramiki cyrkonowej metodami dostępnymi z płaskich przekrojów materiałów.

W rozdziale 7.5 zostały przedstawione wyniki tych samych elementów struktury badanej ceramiki cyrkonowej ale na podstawie obrazów 3D-EBSD. Na szczególną uwagę w tej części pracy zasługują wizualizacje 3D granic ziaren oraz porów. Przedstawione wyniki badań oceny mikrostruktury potwierdziły, że zaproponowana procedura obrazowania 3D dla

ceramiki cyrkonowej pozwala na wyznaczenie parametrów stereologicznych ziaren, granic ziaren oraz porów. Tę część pracy oceniam bardzo wysoko.

W dalszej części pracy, porównano otrzymane wyniki oceny ilościowej mikrostruktury badanej ceramiki cyrkonowej z obrazów 2D i 3D z EBSD (rozdział 8). Ta część rozprawy jest opracowana bardzo szczegółowo, a otrzymane wyniki zasługują na szczególną uwagę. Pozwalają one, bowiem ocenić skuteczność proponowanej w rozprawie procedury akwizycji danych z obrazowania 3D na podstawie obrazów z mikroskopu skaningowego i wykazać jej przewagę nad opisem z wykorzystaniem obrazów 2D. A z punktu widzenia praktycznego, interesujące są nie tylko wyznaczone wartości parametrów stereologicznych badanych materiałów ale także ich zmiany w zależności od zastosowanych parametrów procesu ich wytwarzania.

W tej części pracy Pan Piotr Bobrowski w pełni wykazał umiejętność syntetycznego i zarazem pogłębionego w stosunku do wcześniejszych opracowań, ujęcia teoretycznych i praktycznych aspektów badań własnych. Widać tu wyraźne starania o uogólnienia i usystematyzowanie współzależności oddziaływania i interakcji różnorodnych czynników w opisie mikrostruktury badanej ceramiki cyrkonowej, zarówno metodycznych, jak i dotyczących właściwości. Jest to bardzo pogładowa i komunikatywna forma przekazu analizy otrzymanych wyników.

Wnioski sformułowane na podstawie otrzymanych wyników badań i ich dyskusji są przedstawione w sposób jasny i wykazujący, że postawiona przez Pana Piotra Bobrowskiego teza została udowodniona.

### 3. Ocena rozprawy doktorskiej

Za największe zalety pracy uważam:

1. Wskazanie istotnych problemów i sposobów ich rozwiązania związanych z obrazowaniem 3D mikrostruktury materiałów ceramicznych z wykorzystaniem sygnałów z mikroskopii skaningowej FIB-SEM.
2. Opracowanie procedury eksperymentalnej akwizycji trójwymiarowych danych mikrostrukturalnych dla materiałów ceramicznych potrzebnych do opisu ilościowego mikrostruktury materiałów nieprzewodzących na przykładzie ceramiki cyrkonowej (dwutlenku cyrkonu stabilizowanego trójtlenkiem itru wytworzonego w procesie spiekania).

3. Wykazanie istotnej, w żadnym przypadku nie do pominięcia, konieczności stosowania charakterystyki elementów mikrostruktury materiałów nieprzewodzących, takich jak ziarna, granice ziaren i pory, z obrazów 3D.

Oceniając bardzo pozytywnie rozprawę doktorską, pozwolę sobie na kilka uwag do dyskusji, a w szczególności:

1. Proszę, na podstawie wyników badań własnych, o wyjaśnienie możliwych przyczyn największych różnic pomiędzy wynikami oceny ilościowej mikrostruktury badanej ceramiki cyrkonowej na podstawie obrazów 2D i 3D. Jak się mają te wyniki w stosunku do znanej w stereologii zasady Cavalieriego-Hacqueta:  $L_L = P_P = V_V$ ?
2. Proszę o wyjaśnienie sposobu wyznaczenia dwóch parametrów stereologicznych charakteryzujących ziarno: „średnia średnica ziarna” strona 56 i „średnica równoważna” strona 58. Jaki parametr charakteryzujący ziarno uważa Pan za najbardziej reprezentatywny?
3. Proszę o wyjaśnienie w jaki sposób wyznaczano błędy parametrów stereologicznych, np. wielkości z tabeli 7.14?
4. Proszę o wyjaśnienie w jaki sposób ustalano parametry obrazów BSE do akwizycji danych do oceny ilościowej porów w ceramice cyrkonowej? Czy te parametry mogą wpływać na wyniki oceny porowatości w materiałach? Jeśli tak, to o ile %?
5. Gdzie według Pana szczególnie potrzebne, a może nawet niezbędne, może być stosowanie opracowanej przez Pana procedury metodycznej?

Ponadto stwierdzam, że w pracy można zauważyć drobne nieścisłości, np. w jednostkach (tabela 6.1 – temperatura jest w °C a szybkość chłodzenia w K/min), ale nie utrudniają one zrozumienia pracy. W ogólności, pod względem edytorskim, praca jest wykonana starannie, napisana prostym i jasnym językiem. Zauważone drobne nieścisłości stylistyczne nie są warte umieszczenia w recenzji.

W ogólnej ocenie stwierdzam, że Pan Piotr Bobrowski w pełni i w szerokim zakresie zrealizował zadanie badawcze będące przedmiotem rozprawy. Zawarte w rozprawie wnioski są w pełni udokumentowane.

Biorąc pod uwagę aktualność tematyki pracy w świetle prowadzonych na świecie badań doskonalenia metodyki obrazowania 3D struktury materiałów oraz potrzeb praktycznych rozwiązań inżynierskich, klarowne sformułowanie tezy i celu pracy oraz ich osiągnięcie na drodze dobrze zaplanowanych i przeprowadzonych badań oraz dyskusji otrzymanych wyników, oceniam przedstawioną rozprawę doktorską bardzo wysoko i wnioskuję o dopuszczenie Pan mgr inż. Piotra Bobrowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Na podstawie przedstawionej opinii stwierdzam, że praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim, przewidziane odpowiednimi ustawami.

Jednocześnie, doceniając aspekty metodyczne oraz aplikacyjne rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Piotra Bobrowskiego pt. „Zastosowanie techniki trójwymiarowej mikroskopii orientacji do charakterystyki mikrostruktury” (*„Application of three-dimensional orientation microscopy to microstructure characterization”*), proponuję jej wyróżnienie.

Monia Dziwisła